

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001138641 A**

(43) Date of publication of application: **22.05.01**

(51) Int. Cl

**B41M 5/38**

(21) Application number: **11322744**

(22) Date of filing: **12.11.99**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor: **SEKIYAMA YASUSHI  
MOCHIZUKI HIDEHIRO  
KUGA YUTAKA**

(54) **SUBLIMATION TYPE HEAT TRANSFER IMAGE  
RECEIVING SHEET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sublimation type heat transfer image receiving sheet, with which a clear image with a sufficient density is given under the condition that the formed image has especially excellent fusion resistance, durability, retention properties and favorable various rigidities and light-resistance.

SOLUTION: In the sublimation type image receiving sheet having a dye receiving layer used in a sublimation type

heat transfer recording method, in which an image is formed by a N-fold speed difference mode method or a method for recording the print carrying sheet of the sublimation type heat transfer sheet to the carrying speed of a sublimation type image receiving sheet under the relative speed of 1/N, the dye receiving layer of the sublimation type image receiving sheet is formed by laminating two or more layers, each of which is made of a compound having the reaction product between a resin having a hydroxyl group and a polyisocyanate compound, to one another.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-138641

(P2001-138641A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\*(参考)

B 4 1 M 5/38

B 4 1 M 5/26

1 0 1 H 2 H 1 1 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-322744

(22)出願日 平成11年11月12日(1999.11.12)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 関山 寧

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 望月 秀洋

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 昇華型熱転写受像シート

(57)【要約】

【課題】 十分に濃度のある鮮明な画像を与え、しかも形成された画像が特に優れた耐融着性、耐久性、保存性、良好な諸堅牢性および耐光性を示す昇華型熱転写受像シートを提供すること。

【解決手段】 昇華型熱転写シートの印字搬送速度を、昇華型受像シートの搬送速度に対して、相対速度 $1/N$ （ただし、 $N>1$ ）として記録する速度差 $N$ 倍モード法により画像を形成する昇華型熱転写記録方法に用いられる染料受容層を有する昇華型受像シートにおいて、該昇華型受像シートの染料受容層を、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応生成物を有する成分からなる層を、2層以上に積層して形成したことを特徴とする昇華型受像シートである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 昇華型熱転写シートの印字搬送速度を、昇華型熱転写受像シートの搬送速度に対して、相対速度  $1/N$ （ただし、 $N > 1$ ）として記録する速度差  $N$  倍モード法により画像を形成する昇華型熱転写記録方法に用いられる染料受容層を有する昇華型熱転写受像シートにおいて、該昇華型熱転写受像シートの染料受容層を、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応生成物からなる層を、2 層以上積層して形成したことを特徴とする昇華型熱転写受像シート。

【請求項 2】 水酸基を有する樹脂が、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロースエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂およびシリコングラフト樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 3】 ポリイソシアネート化合物が、脂肪族系ポリイソシアネート化合物である請求項 1 または 2 に記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 4】 染料受容層が、有機系フィラーおよび／または無機系フィラーを含有し、該染料受容層の表面に有機系フィラーおよび／または無機系フィラーが露出しているものである請求項 1～3 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 5】 フィラーが、球状である請求項 4 に記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 6】 フィラーの粒径を  $X$  としたとき、染料受容層の表面に露出した部分が  $X/3$  以上である請求項 4 または 5 に記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 7】 フィラーの添加量（ $Y$  値）が、下記式（1）を満たす量である請求項 4～6 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

$Y \text{ 値} = [A/B] / [C/D] \times 100 \leq 20\% \quad (1)$   
（式中、 $A$  はフィラー添加重量を示し、 $B$  はフィラーの真比重を示し、 $C$  は水酸基を有する樹脂の重量部を示し、 $D$  はポリイソシアネートの重量部を示す。）

【請求項 8】 染料受容層が、蛍光増白剤および／または滑剤を含有するものである請求項 1～7 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 9】 染料受容層が、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を含有するものである請求項 1～8 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 10】 染料受容層が、酸化防止剤を含有するものである請求項 1～9 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 11】 染料受容層の下方に、中空樹脂粒子層を含有する請求項 1～10 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 12】 中空樹脂粒子層が、蛍光増白剤を含有

するものである請求項 11 に記載の昇華型熱転写受像シート。

【請求項 13】 昇華型熱転写シートから移行した染料により形成される転写画を有する請求項 1～12 のいずれかの昇華型熱転写受像シートに、加熱処理を施してなる昇華型熱転写受像シート。

【請求項 14】 昇華型受像シートの染料層の色が、イエロー、マゼンタまたはシアンの色である請求項 1～13 のいずれかに記載の昇華型熱転写受像シート。

## 10 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、昇華型熱転写受像シートに関し、さらに詳しくは発色濃度、鮮明性および諸堅牢性、特に高速印字において感度、耐融着性・耐ステッキング性に優れた記録画像を形成することができる昇華型熱転写受像シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、フルカラープリンターの需要が年々増加しており、この需要に応えるため、フルカラープリンターの記録方式として、電子写真方式、インクジェット方式、感熱転写方式等が開発され実用化されてきた。これらの方式の中でも、操作や保守の容易性、装置の小型化の実現性、低コスト化および安価なランニングコストの達成、騒音発生の回避等の理由により、感熱転写方式が注目されている。この感熱転写方式には、熱溶解性物質中に着色剤を分散した転写層を有する記録媒体と受像シートとを重ねて、上記記録媒体に画像状に熱印加することにより、その転写層を熱溶解せしめて受像シート上に転写記録する溶解型転写記録と、熱昇華性染料または熱移行性染料（本明細書においては、単に「昇華性染料」と言う。）を含有する転写層を有する記録媒体と受像シートとを重ねて、上記記録媒体に画像状に熱印加することにより、その転写層の染料を受像シート上に昇華または移行せしめて記録する昇華型転写記録とがある。フルカラー画像の記録としては、一般的には、色調の忠実性の観点から、後者の昇華型転写記録の方が優れており、高品質の画像が形成可能である。

【0003】従来、昇華型転写記録においては、その受像シートとして、昇華性染料に対して強固な染着性を示し、転写速度が速くかつ保存性にも優れた染着樹脂、通常、各種の可塑性ポリエステル系樹脂からなる染料受容層を、紙、合成紙、合成樹脂フィルム等からなる基体上に形成させたものが用いられてきた。たとえば、特開昭 57-107885 号公報には、飽和ポリエステル樹脂を用いること、特開昭 61-3796 号公報には、スルホン化フタル酸変性ポリエステル樹脂を用いること、特開昭 62-244696 号公報には、フェニル変性ポリエステルを用いることが開示されている。また、特開昭 63-7971 号公報には、フェニル基を含有するポリオールとジカルボン酸からなり、10000～3000

0の分子量を有するポリエステル樹脂を使用することが提案されている。しかしながら、これら従来の受像シートでは、記録媒体表面との剥離性が充分ではなく、特に受像シートと記録媒体とを重ねた状態にして、前者の走行速度を後者の走行速度のN倍（ただし、 $N > 1$ ）として記録する、いわゆるN倍モード（速度差モード）記録法に適用した場合、両シート間に強い摩擦力が加わるため、記録時に融着を生じたり、シートが破損したりするという不都合があった。また、ポリエステル系樹脂を受像シートの受容層樹脂として用いた場合、十分な記録感度が得られず、結果的に印加電圧を高く設定する必要があることから、省エネルギーの観点からも好ましくなく、融着等の副次的作用が発生しやすい条件にもなるため、印字画質の悪化にもつながるものであった。本来、昇華型転写記録では一般に記録速度が遅いため、高速記録化を図る場合、受像層樹脂の記録感度が低いということは大きな障害となっていた。

【0004】このような記録時の種々の耐久性に優れ、かつ染着性、保存性のよい熱可塑性樹脂としては、従来から、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体が広く用いられている。たとえば、特開昭64-5886号公報、特開平4-113893号公報には、ポリ塩化ビニルの使用が、特開平4-83685号公報には、ポリ塩化ビニルまたは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の使用が、特開平4-135794号公報には、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の使用が提案されている。また、特開昭61-283595号公報、特開平4-339692号公報、特開平7-195847号公報には、飽和ポリエステル樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体とを併用することが開示されている。しかしながら、これらの従来の受像シートは、近年、急速に需要が高まっている高速プリンタに適用した場合、耐熱性が未だ不十分であり、不十分その耐熱性を染着性樹脂自体の耐熱性のみをもって解決を図ろうすると、この場合には、記録感度の低下が伴うこととなる。したがって、受像シートにおいては、染料受容層樹脂の耐熱性を記録感度を損わないレベルに維持しつつ、受容層表面の離型性と滑性を高める技術が新たに必要とされるものである。速度差モード法においては、プロセスの特徴からさらに耐融着性・耐スティッキング性の向上が必至となっている。

【0005】染料受容層の耐熱性を上げる他の手段としては、イソシアネート化合物に代表される熱反応性を有する化合物を架橋剤として用いる方法があるが、反応性の高い一般タイプのイソシアネート化合物の場合、耐光性、保存性の面で不安定であり、また、その架橋剤の反応性が常に一定になるよう製造条件を制御することが困難であるという問題がある。したがって、この場合には、製品性能の不均一性が発生しやすくなるため好ましいものではない。また、従来の受像シートに用られるポ

リ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体やポリエステル系樹脂の場合、形成された画像自体の耐光性は、セルロースエステル系樹脂や酢酸ビニル系樹脂からなる染料受容層に形成された染料画像に比較して劣るという問題があった。さらには、特開昭61-32789号公報、特開昭61-229594号公報、特開昭63-145089号公報、特開平1-127387号公報、特開平3-19893号公報、特開平4-211995号公報、特開平5-139057号公報には、染料受容層中に紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等を含有させることが開示されており、この場合、耐光性の向上は見られるものの、画像の色調変化や融着等の副次的作用が伴うことから、その添加量が制限され、これら添加剤のみをもって、実用上満足できるレベルの耐熱性を得るには到っていないのが実情である。そこで、耐光性に優れる染着性樹脂を用いることが試みられているが、従来の受像シートでは、染料受容層が単一層であって、その層が露出しているため、光照射による画像劣化が避けられず、画像保存性の観点からは、染着樹脂自体の性能によっては、このような不都合を克服し難いことが指摘されてきた。

【0006】特開平5-147364号公報には、表面が平滑でないラフ紙等にも高画質高濃度画像を良好な熱エネルギー効率で形成することができる受像体の開発を目的とし、染料受容層に体積中空率50%以上の中空樹脂カプセルを含有させた受像体が提案されている。しかしながら、この受像体の場合、高い印加エネルギーを必要とする高濃度部では、中空樹脂カプセルの中空状態が破壊されてしまうため、中空樹脂粒子含有層が圧縮されて画像濃度が上がらないという問題がある。したがって、中空樹脂粒子層を有する受像シートにおいて、高画質高濃度画像が高い印加エネルギーでも得られる受像シートの開発が望まれていた。

【0007】さらに、昇華型転写記録法におけるサプライ品の近年の動向として、印字後の画像の耐溶剤性、耐指紋性、耐可塑性等の一層の性能向上が必要不可欠となっており、単独に染料受容層を基体上に設けた従来の受像シートでは、それらの特性を全て満足するのは困難な状況であった。それゆえ、耐溶剤性、耐指紋性、耐可塑性についても優れた性能を示す受容層の開発が要望されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、速度差N倍モード法により画像を形成する昇華型熱転写記録方法において用いられる染料受容層を有する受像シートにおいて、十分な濃度のある鮮明な画像を与え、しかも形成された画像が優れた諸堅牢性、特に優れた耐融着性、耐久性、保存性および耐光性を有する昇華型熱転写受像シートを提供することをその課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応生成物からなる層を、2層以上積層して染料受容層を形成することによって、上記課題を解決し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、昇華型熱転写シートの印字搬送速度を、昇華型熱転写受像シートの搬送速度に対して、相対速度  $1/N$

(ただし、 $N > 1$ ) として記録する速度差  $N$  倍モード法により画像を形成する昇華型熱転写記録方法に用いられる染料受容層を有する昇華型熱転写受像シートにおいて、該昇華型熱転写受像シートの染料受容層を、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応生成物からなる層を、2層以上積層して形成したことを特徴とする昇華型熱転写受像シートが提供される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明における昇華型熱転写受像シート（以下、単に「受像シート」とも言う。）は、基材シートの少なくとも一方の面に設けた染料受容層とからなるものである。本発明で使用する基材シートとしては、ポリオレフィン系、ポリスチレン系等の樹脂からなる合成紙、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙、セルロース繊維紙、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリカーボネート等の各種のプラスチック製フィルムもしくはシート、また、カードタイプとしてポリ塩化ビニルカード等が使用でき、特に制限はない。また、合成樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルムまたは発泡シート等も使用することもできる。さらに、上記基材シートの任意の組合せによる積層体も使用することができる。代表的な積層体の例として、セルロース繊維紙と合成紙との積層体やセルロース繊維紙とプラスチックフィルムもしくはシートとの積層体等が挙げられる。この基材シートの厚さには特に制限はないが、通常は、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$  程度である。この基材シートが、その表面に形成する染料受容層との密着力に乏しい場合には、その表面にプライマー処理やコロナ放電処理を施すのが好ましい。

【0011】本発明において、特に好ましい受像シートとしては、合成紙もしくは紙または合成紙と紙から形成された基材シート上に、直接またはアンダー層を介して染料受容層を設けたものが挙げられ、この構成によるものがコスト的に最も安価であり、かつ染料受容層の感度を損なわずに良質な画像が得られる。他の受像シートとしては、基材シートの染料受容層に最も近い層を透明ポリエチレンテレフタレート（PET）層としたものが挙げられ、これにより基材シートが透明PET単独であればオーバーヘッドプロジェクター（OHP）シートとし

て利用することもできる受像シートが得られる。また、基材シートとして、たとえば、合成紙、透明PETまたは紙を組合せた積層体を用いることによって、記録濃度および耐カール性により優れた受像シートとすることができる。

【0012】上記基材シートの表面に形成する染料受容層は、熱転写シートから移行してくる昇華性染料を受容すると共に、それにより形成された画像を維持するためのものである。本発明で用いる染料受容層は、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応生成物からなる層を2層以上積層させて形成したものである。その積層数は2以上とするもので、その上限値は、特に制約されないが、通常は、5程度である。そして、好ましい積層数は、2～4、より好ましい積層数は、2～3である。層の厚さは、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$  である。染料受容層の全厚さは、通常、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  とするのが望ましい。染料受容層を単一層で形成した場合に比し、2層以上積層して形成した場合は、膜強度が増大するため、画像形成時の融着・スティッキングを防止することができるという効果を奏する。

【0013】水酸基を有する樹脂は、分子中に1つまたは複数の水酸基を含有するもので、ポリイソシアネート化合物と反応させて架橋体を形成させることにより、その耐熱性を向上させることができる樹脂である。水酸基を有する樹脂には、ポリビニルアルコールを共重成分として含有する各種重合体およびポリアルコールを縮合成分として含有する各種重縮合体等が包含される。前者の共重合体としては、たとえば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。後者の重縮合体としては、たとえば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、セルロースエステル樹脂、シリコングラフト樹脂等が挙げられる。また、ポリオール樹脂をも挙げることができる。本発明で用いる水酸基を有する樹脂は、その水酸基当量（水酸基1個当たりの樹脂重量）が、 $1.1 \sim 500 \text{g}$ 、好ましくは、 $1.3 \sim 200 \text{g}$  である。

【0014】なお、上記シリコングラフト樹脂としては、水酸基を有するアクリル系シリコングラフト樹脂やブチラール系シリコングラフト樹脂等を挙げることができる。

【0015】本発明で用いるポリイソシアネート化合物は、骨格炭化水素基に2～5個、好ましくは、2～3個のイソシアネート基（ $\text{-NCO}$ ）を結合させた構造の化合物である。この場合の骨格炭化水素基には、脂肪族基および芳香族基が包含される。脂肪族基には、鎖状および環状のものが包含され、その炭素数は、1～30、好ましくは、6～20である。芳香族基には、ベンゼン環やナフタレン環を有するものが包含され、その炭素は、

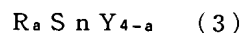
6～12、好ましくは、6～10である。

【0016】ポリイソシアネート化合物の具体例としては、たとえば、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、水添4，4-ジフェニルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1，6，11-ウンデカントリイソシアネート、1，8-ジオイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1，36-ヘキサメチレントリイソシアネートビスクロヘプタントリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよびこれらの変性体または誘導体が挙げられる。本発明においては、これらポリイソシアネート化合物の中でも、脂肪族ポリイソシアネート化合物が特に有効である。

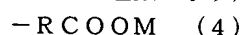
【0017】一般タイプや速乾タイプのポリイソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート化合物が使用されているが、このような芳香族系ポリイソシアネート化合物は、本来、耐光性の良好な樹脂を併用した場合であっても、耐光性を極度に悪化させることがある。これは光照射によって芳香族系ポリイソシアネート化合物が紫外線を吸収し、染料の構造変化を進行させるためである。したがって、本発明の場合、脂肪族ポリイソシアネート化合物、特に、無黄変タイプの脂肪族ポリイソシアネート化合物の使用が好ましい。

【0018】ポリイソシアネート化合物の使用量は、 $R$ 値＝[イソシアネート基の総数]／樹脂中の水酸基の総数＝0.1～1.5の関係を満たす量とすることが好ましく、殊に過剰に使用した場合には、未反応のポリイソシアネート化合物により耐光性が悪化することがあるので望ましくない。脂肪族ポリイソシアネート化合物は、硬化反応速度が芳香族ポリイソシアネート化合物やその他の速硬性タイプのポリイソシアネート化合物と比べて一般に遅いが、必要に応じて硬化触媒を併用することで硬化反応速度を上げることができる。

【0019】このような硬化触媒としては、酸、金属化合物等が有効であり、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応に対しては、有機錫系触媒を用いることが好ましい。有機錫系触媒は、4価の錫原子に少なくとも炭素原子が直接結合している化合物であって、下記一般式(3)



(式中、 $R$ は、炭素数1～12のアルキル基を示し、 $Y$ は、下記一般式(4)で表される有機酸塩を示し、 $a$ は1～4の整数を示す)で表されるものが好ましい。



(式中、 $R$ は、アルキル基を示し、 $M$ は、ナトリウムま

たはカリウムを示す)。有機錫系触媒としては、比較的毒性の低いジオクチル錫等が望ましく、具体的には、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、テトラブチルスズ、四塩化スズ、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジアセテート等が挙げられる。硬化触媒の添加量は、染料受容層樹脂に対して、通常、重量比で0.05～1.3重量%である。0.05重量%未満の場合は、硬化促進効果が低く、十分な耐熱性が得られないことがあり、1.3重量%を超える場合は、染料受容層の耐光性に悪影響をもたらすことがある。

【0020】本発明においては、染料受容層に対して、必要に応じて有機系フィラーや無機系フィラーを含有させることができるが、この具体例としては、シリカ、炭酸カルシウム、シリコン樹脂フィラー、アクリルフィラー等を挙げることができる。このとき、染料受容層の膜厚よりも大きい粒径を有するものを使用することによって、フィラーが染料受容層表面に露出し、熱転写リボン熱転写シートとの摩擦力が低下するため、特に速度差モード法においては、良好な耐融着性・耐スティッキング性を付与することができる。本発明の場合、フィラーの粒径を $X$ としたとき、染料受容層の表面に露出しないし突出した部分が $X/3 \sim 10$ 、好ましくは、 $X/3 \sim X/1.1$ とするのが望ましい。また、染料受容層形成用の塗工液をコーターで使用する場合、液中でフィラーが沈降しにくく分散性のよいものとするために、球状タイプのフィラーを使用することによって、均一で品質にばらつきのない受像シートを作製することができる。また、このフィラーの添加量( $Y$ 値)は、染料受容層において、下記式(1)の関係を満たす量とすると、最もスティッキングのない良好な画像を形成することができる。

$$Y \text{ 値} = [A/B] / [C/D] \times 100 \leq 20\% \quad (1)$$

(式中、 $A$ はフィラー添加重量を示し、 $B$ はフィラーの真比重を示し、 $C$ は水酸基を有する樹脂の重量部を示し、 $D$ はポリイソシアネートの重量部を示す。)上記 $Y$ 値は、20%以下である。 $Y$ 値下限値に、特に制限はないが、通常、1%程度である。 $Y$ 値を20%を超える量としたときは、記録感度の低下と画質不良を引き起こすことがあるので望ましくない。

【0021】本発明において、染料受容層には、必要に応じて滑剤を含有させることができるが、このような滑剤としては、たとえば、流動パラフィン等の石油系潤滑油；ハロゲン化炭化水素、ジエステル油、シリコン油、フッ素シリコン等の合成潤滑油；各種変性シリコン油(エポキシ変性、アミノ変性、アルキル変性、ポリエーテル変性等)；ポリオキシアルキレングリコール等の有機化合物とシリコンとの共重合体等のシリコン系潤滑性物質；シリコン共重合体；フルオロアルキル化合物等の

各種フッ素系界面活性剤；トリフルオロ塩化メチレン低重合物等のフッ素系潤滑物質；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等のワックス類；高級脂肪酸アルコール、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸塩、二硫化モリブデン等が挙げられる。これらの中でも、特に、シリコン共重合体（樹脂にシリコンをブロックやグラフトにより重合させたもの）の使用が好ましい。このものは、液状潤滑剤に比して、層表面へのブリード度合いに関係なく、シリコン鎖が表面に配列することが可能であるため、確実に摩擦係数（ $\mu$  値）を低下させ、スティッキング性に良好な結果をもたらす。シリコン共重合体としては、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリブチラール系樹脂、メラミン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂またはポリビニルエーテル系樹脂等に、シリコンをブロックまたはグラフト重合させたものであればよく、よりスティッキング性を良好ならしめるには、シリコングラフト共重合体を用いるのが好ましい。これらの潤滑物質は、1種でもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。これら潤滑物質は、速度差N倍モード記録法で画像形成する場合において、染料受容層に対する滑剤成分としてシリコン樹脂と併用することによって、シリコン樹脂の有する高い耐熱性と離型性およびその潤滑物質の有する滑性効果により、融着・スティッキングまたはシート破損等の記録時の異常を来すことなく、良好な画像を得ることが可能となる。

【0022】本発明では、必要に応じ、染料受容層の下方に中空樹脂粒子層をアンダー層として用いることができる。この中空樹脂粒子層は、クッション性と耐溶剤性、特に断熱性を付与するものであり、中空樹脂粒子層と共にバインダー樹脂を含有する。この場合のバインダー樹脂としては、たとえば、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂、スチレンブタジエンゴム、ポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。

【0023】本発明において用いられる中空樹脂粒子としては、ブタン、ペンタン等の低沸点液体成分を発砲剤として用い、このものをポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂または重合体によりマイクロカプセル化した後、加熱発砲させることによって形成したものや、樹脂ビーズに発砲剤を含浸させたものを加熱発砲させることによって形成したもの等を挙げることができる。中空樹脂粒子において、その密度は、通常、 $0.01 \sim 5 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である。

【0024】本発明における染料受容層の厚さを、〔中空粒子の粒径 $\times 0.5$ 〕以下とすると、中低エネルギーにより形成される画像濃度は、中空樹脂粒子により熱の拡散が防止されて良好なものとなるが、高エネルギーに

より形成される画像濃度は、中空樹脂粒子が印字によるエネルギーによりその中空状態が破壊され、中空樹脂粒子層が圧縮されることにより、本来の熱拡散防止効果が発揮されず、画像濃度の上昇が抑制される。したがって、中空樹脂粒子層を配設する場合、染料受容層の厚さは、〔中空樹脂粒子の粒径 $\times 0.5$ 〕より大きい厚さにすればよい。また、染料受容層を $20 \mu\text{m}$ 以上とすると、熱拡散の防止効果が低くなり、特に、中低エネルギー部の濃度低下が顕著となるため、染料受容層の厚さは $20 \mu\text{m}$ 未満とするのがよい。

10

【0025】本発明において用いられる中空樹脂粒子の粒径は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 未満であると、十分なクッション性と断熱性が得られないことがある。好ましい粒径は、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。中空樹脂粒子の粒径が $30 \mu\text{m}$ を超えると、平坦な塗膜が得られず、均一なクッション性と断熱性が得られないため、画質が低下する場合がある。本発明においては、中空樹脂粒子の粒径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましいが、これにより、良好な断熱性と塗膜の平坦性が得られる結果となる。中空樹脂粒子の体積中空率は、 $50\%$ 以上であることが好ましく、 $50\%$ 未満の積中空率では、十分なクッション性と断熱性は得られない。特に、体積中空率率は、 $90\%$ 以上が好ましい。また、中空樹脂粒子は、比重が小さいため作業上扱いにくいので、無機顔料で被覆された中空樹脂粒子とすることにより、比重を大きくして扱いやすくすることも望ましい。中空樹脂粒子を被覆する無機顔料としては、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等が挙げられ、これらを熱融着等で中空樹脂粒子に被覆させることができる。

20

30

40

50

【0026】本発明で用いる上記染料受容層や中空樹脂粒子層には、必要に応じ、蛍光漂白剤や紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等の慣用の補助添加剤を添加することができる。上記蛍光漂白剤としては、従来公知の各種のもの、たとえば、ジアミノスチルベン系、イミダゾール系、オキサゾール系、トリアゾール系、クマリン系、ナフタルイミド系、ピラズリン系のものを挙げることができる。中でも、ジアミノスチルベン系の使用が好ましい。

【0027】上記紫外線吸収剤としては、従来公知のベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、サリチレート系またはシュウ酸アニリド系等の紫外線吸収剤が挙げられる。上記光安定化剤としては、ヒンダードアミン系化合物系光安定化剤が挙げられる。上記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物の他、硫黄系、アミン系が挙げられる。低分子型の紫外線吸収剤、光安定化剤および／または酸化防止剤を用いる場合は、それらのものはその融点が $60^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。融点が $60^\circ\text{C}$ 未満の場合、画像

記録時の融着、画質の濃度ムラ、さらには画像保存性が悪くなり、ブリードアウト等も顕著になるため好ましくない。

【0028】一般に、低分子型の場合、紫外線吸収剤等が染料受容層の表面に移行し易く、ブロッキングやブリードアウト等の問題が生じる場合もあるため、より好ましくは、高分子型のものを用いるのがよい。高分子型紫外線吸収剤としては、既存のものを使用することができる。このようなものとしては、たとえば、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシメトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシオクトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシデシロキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシベンジロキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、

[2, 2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2, 2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシメトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体、[2, 2'-ジヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシオクトキシ)ベンゾフェノン]-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

【0029】本発明の受像シートは、速度差N倍モード法による画像形成後に、その転写画像を有する受像シートを加熱するのが好ましい。この場合の加熱処理は、熱ローラによる加熱処理や加熱処理用シートを介してサーマルヘッドによる加熱処理等により、実施することができる。この場合の加熱処理は、受像シートの染料受容層を50～190℃、好ましくは、80～160℃の温度に加熱する処理であればよい。これにより、染料受容層の耐光性を格段に向上させかつ耐熱保存性をより優れたものとすることができる。さらに、高速プリンターにおいては、サーマルヘッドによる加熱処理は、熱エネルギーの供給時間が短いため、熱ローラによる加熱処理法が好ましく、これにより、画像保存性をより向上させることができる。また、本発明の受像シートは、染料受容層をイエロー、マゼンタ、シアン各色に着色し、その熱転写記録に際しては、3つのサーマルヘッドを用い、そのサーマルヘッドで微小な時間差で同時に重ね印字する3ヘッド多重書き込み速度差モードにおいて使用することができる。本発明の受像シートを用いることにより、良好な耐融着性・耐スティッキング性を発揮することができる。3ヘッド多重書き込み速度差モードプロセスでは、受像シートに形成する画像の副走査方向の長さをLとした場合、イエロー、マゼンタ、シアン各色を印字する3つのヘッドが完全にLの範囲内に並び、マルチ

面に順次リボンの最初のイエロー画面を印字中に次のマゼンタ画面を印字開始する。その直後、同様にシアン画面もイエロー画面を印字中に印字開始する。このプロセスにおいては、リボンと受像シート間には強い摩擦力が加わることになる。本発明の昇華型受像シートは、3ヘッド多重書き込み速度差モードにおいて、染料受容層が2層以上の積層構造であるため、強い膜強度を有する。それ故、融着・スティッキングを発生することなく良好な画像を形成することができる。

【0030】本発明の受像シートは、基材シートの少なくとも一方の面に、上記の染着性樹および他の必要な添加剤、たとえば、離型剤、架橋剤であるポリイソシアネート化合物、硬化剤、硬化触媒、熱離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤等を加えたものを、適宜、有機溶媒に溶解したり、または有機溶媒や水に分散した分散液を、たとえば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の形成手段により、複数回にわたって塗布および乾燥して染料受容層を形成することによって得られる。上記染料受容層の形成に際しては、染料受容層の白色度を向上させて転写画像の鮮明度を更に高める目的で、酸化チタン、酸化亜鉛、カオリンクレー、炭酸カルシウム、微粉末シリカ等の顔料や充填剤を添加することができる。基材シート上に形成させる染料受容層は任意の厚さでよいが、通常は、1～20μmの厚さである。また、この染料受容層は、連続被覆であるのが好ましいが、樹脂エマルジョンや樹脂分散液を使用して、不連続の被覆として形成してもよい。本発明で用いる染料受容層は、水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応生成物を含有するものであるが、この場合の水酸基を有する樹脂とポリイソシアネート化合物との反応は、両者を40～180℃、好ましくは、60～150℃、の温度に加熱することによって実施される。また、この加熱は、基材シートに染料受容層形成用液を塗布した後、乾燥する際のその乾燥に用いる加熱および/または熱転写記録方法で得られた転写シートからの染料を受容し画像を有する受像シートに対する加熱であることができる。

【0031】本発明の受像シートは、熱転写シートと組合せて用いられるが、この場合の熱転写シートは、基材シートの一方の面に染料層（インク層）を設け、その他方の面に耐熱滑性層を設けたものである。上記染料層としては値昇華性染料が用いられるが、この場合の染料としては60℃以上で昇華または気化する染料であり、主に分散染料、油性染料等、熱転写捺染で使用されるものであればよい。このようなものとしては、たとえば、C. I. ディスパースイエローの1, 3, 8, 9, 16, 41, 54, 60, 77, 116等、C. I. ディスパースレッドの1, 4, 6, 11, 15, 17, 55, 59, 60, 73, 83等、C. I. ディスパース



ブルーの3, 14, 19, 26, 56, 60, 64, 72, 99, 108等、C. I. ソルベントイエローの77, 116等、C. I. ソルベントレッドの23, 25, 27等、C. I. ソルベントブルーの36, 63, 83, 105等が挙げられ、これら染料は1種で使用可能であるが、数種を組合せて使用してもよい。

【0032】染料層に使用される結着剤には、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂が用いられ、たとえば、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ブチラール樹脂、メラミン樹脂、天然ゴム、合成ゴム、ポリビニルアルコール、セルロース樹脂等が挙げられる。これら樹脂は、1種で使用できるが、数種を組合せて使用してもよい。染料層の厚みは、0.5～20μmが好ましく、感熱度からすると、1～10μmが特に好ましい。また、染料層における染料濃度は5～80%が好ましく、さらには記録シートの熱感度、保存性から、50～80%が特に好ましい。

【0033】マルチ用熱転写体（記録シート）の染料層としては、特開平5-64980号公報に記載されているような、染料供給層と低染着性樹脂層との間に染料転写寄与層を設けることが好ましく、さらに、熱転写体の染料層としては、染料の供給を長時間安定に継続し、印字特性を良好に保つために、少なくとも未溶解粒子状の昇華性染料を含んでいる染料供給層を設けることが好ましい。ここで、未溶解粒子とは、染料層形成時、インク（有機結着剤、昇華性染料および溶剤からなる）を乾燥後、有機結着剤に溶解し得ず、粒子状として析出する染料を意味し、同一の結着剤および染料であっても、溶剤により未溶解粒子状染料の存在状況が異なるものである。未溶解粒子状染料の存在の有無は、染料供給層形成後、電子顕微鏡により容易に識別できる。未溶解粒子状染料の粒径は、染料供給層厚によって異なるが、通常は、0.01～20μm、好ましくは1.0～5μmである。

【0034】染料供給層および染料転写寄与層は、その各処方において同一付与量を基材シート上にそれぞれ単独層として形成し、層の各々を別々の受像層と重ね合わせ、両者に同一の熱エネルギーを印加したとき、それぞれの受像層への染料転写量が染料供給層>染料転写寄与層の関係にあるのが望ましい。染料層中における染料の拡散については、フィックの法則にしたがい、断面積qを単位時間内に通過する染料量dnは、下記式（2）で示される。

$$dn = -D \cdot (dc/dx) \cdot q \cdot dt \quad (2)$$

ここにおいて、

dn：断面積qを単位時間内に通過する染料量

q：断面積

D：熱印加したときのインク層中の各部位の平均拡散係数

dc/dx：拡散方向における染料の濃度勾配

を表す。そこで、染料供給層から染料転写寄与層に昇華性染料が拡散供給されやすくするための手段としては、

①染料濃度に関して、染料供給層>染料転写寄与層の関係を満足させること、および/または、

②それぞれの層中における拡散係数に関して、染料供給層>染料転写寄与層の関係を満足させること、が考えられる。染料転写寄与層および低染着性樹脂層の厚さとしては、通常は、0.05～5μm、好ましくは、0.1～2μmである。また、染料供給層の厚さは、通常は、0.1～20μm、好ましくは、0.5～10μmである。染料供給層および染料転写寄与層に使用される昇華染料、結着剤等は公知のものが使用できる。

【0035】染料転写寄与層と染料供給層との間において、ガラス転移点または軟化温度に対し差をつける場合、ガラス転移点0℃以下または軟化温度60℃以下の樹脂または天然・合成ゴムが好ましく、具体的には、ポリエチレンオキシド（アルコックスE-30, 45, R-150, 400, 1000；明成化学工業社製）、カプロラクトンポリオール（プラクセルH-1, 4, 7；ダイセル化学工業社製）等が実用上有用である。また、上記した熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂と、ガラス転移点0℃以下または軟化温度60℃以下の樹脂または天然・合成ゴムの一種または数種と組合せて用いるのが好ましい。染料転写寄与層および低染着性樹脂層の染料濃度は、通常は、0～80%、好ましくは、10～60%程度である。また、染料供給層の染料濃度については、5～80%の染料濃度が好ましいが、染料転写寄与層と染料供給層との間に染料濃度勾配をつける場合、染料転写寄与層の染料濃度に対して、1.1～5倍、好ましくは、1.5～3倍とすることが望ましい。染料転写寄与層および低染着性樹脂層における染料状態は、実際に転写に寄与する単分子状で分散していることが、転写濃度ムラ発生防止や染料供給層と染料転写寄与層との間の染料濃度勾配を安定に保つことができることから望ましい。また、各染料層中には、公知の滑剤、硬化剤、分散剤、酸化防止剤等の添加剤を含有してもよい。

【0036】基材シートとしては、コンデンサーペーパー、ポリエステルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリサルフォンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアラミドフィルム等のフィルムが使用され、基材シートと染料供給層との間には必要に応じて従来の接着層などを設けていてもよく、また、基材シートの裏面には必要に応じて従来から慣用の耐熱性潤滑層を設けてもよい。これまでは、染料層を3層に分けた例について説明してきたが、適切な染料転写量の差を生じさせ、機能分離ができるものであれば、染料層を3層以上の多層とすることも

可能である。

【0037】これまでの説明においては、感熱ヘッド、熱ローラを用いる記録方法により説明したが、本発明の受像シートは、感熱ヘッド、熱ローラ以外の方法によって記録する記録方法、たとえば、熱印版、レーザー光または支持体等の媒体中で発生するジュール熱による方法に対しても用いることができる。これらのうち、受像シート中で発生するジュール熱を用いる通電感熱転写法が最もよく知られ、たとえば、USP 4, 103, 066 号公報、特開昭57-14060号公報、特開昭57-11080号公報または特開昭59-9096号公報等の多くの文献に、このジュール熱を用いる通電感熱転写法が記載されている。

【0038】この通電転写法に用いる場合には、基材シートとして、比較的耐熱性のよいポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルロース、ナイロン、ポリイミド、芳香族ポリアミド等の樹脂に、アルミニウム、銅、鉄、錫、亜鉛、ニッケルモリブデン、銀等の金属粉および／またはカーボンブラック等の導電性粉末を分散させて、抵抗値を絶縁体と良導体との中間に調整した支持体や、これら支持体に上記のような導電性金属を蒸着またはスパッタリングさせた支持体を用いればよい。これら支持体の厚さは、ジュール熱の伝導効率を考慮すると、2～15  $\mu\text{m}$  程度であることが望ましい。また、記録方法にレーザー光転写法に用いる場合には、基材シートとしてレーザー光を吸収し発熱する材質を選べばよい。たとえば、従来の熱転写用フィルムにカーボン等の光吸収\*

<染料受容層形成用液1>

塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合体A (電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)	9.38部
トルエン	21.4部
メチルエチルケトン	64.3部
脂肪族系ポリイソシアネートA (日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)	3.20部
スズ触媒(武田薬品工業社製：商品名TK-1L)	0.60部

<染料受容層形成用液2>

シリコン樹脂(東レシリコン社製：商品名SR2411)	1.5部
水酸基含有シリコングラフト樹脂A (大日精化社製：商品名SP712)	14.8部
脂肪族系ポリイソシアネート (武田薬品化学工業社製：商品名TDH703)	2.2部
I PA (イソプロピルアルコール?)	16部
トルエン	16部

【0042】実施例2

上記染料受容層形成用液1を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3  $\mu\text{m}$  厚さの染料受容層を

<染料受容層形成用液3>

塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合体A (電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)	9.38部
トルエン	21.4部

\*変換剤を含有させるかまたは吸収層を支持体の表・裏面に形成したものが使用される。

【0039】本発明の受像シート上に転写画像を形成するには、基材シートの一方の面に染料層を設け、好ましくは、他方の面に耐熱滑性層を設けた熱転写シートを用いると共に、本発明による染料受容層を有する受像シートを用い、熱転写シートの印字搬送速度を受像シート搬送速度に対して相対速度1/N(ただし、 $N > 1$ )として記録する速度差N倍モード法による昇華型熱転写記録方式により熱転写を行えばよい。上記N倍モード法におけるNの範囲は、通常、2～30、好ましくは、5～20である。

【0040】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下において示す「部」および「%」は、特に断わりのない限り、重量基準である。

【0041】実施例1

下記処方の染料受容層形成用液1を、セルロース繊維紙上に塗布し、その上に下記の染料受容層形成用液2を3  $\mu\text{m}$  厚さで塗布し、80℃にて乾燥して3  $\mu\text{m}$  厚さの染料受容層を形成した後、これを60℃で24時間、加熱処理を行って、受像シートIを作製した。この場合、各染料受容層中の樹脂とポリイソシアネート化合物とは反応していることが確認された。

形成した後、その上に下記の染料受容層形成用液3を3  $\mu\text{m}$  厚さで再度塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って、受像シートIIを作製した。

17

メチルエチルケトン  
 脂肪族系ポリイソシアネートA  
 (日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)  
 スズ触媒 (武田薬品工業社製：商品名TK-1L)  
 タルク  
 (富士タルク：LMP90 粒径5 [ $\mu$ m] 真比重2.8)

18

64.3部  
 3.20部  
 0.60部  
 1.0部

## 【0043】実施例3

上記染料受容層形成用液1を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を\*

※形成した後、その上に下記の染料受容層形成用液4を1 $\mu$ m厚さで再度塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って、受像シートIIIを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液4&gt;

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体A 9.38部  
 (電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)  
 トルエン 21.4部  
 メチルエチルケトン 64.3部  
 脂肪族系ポリイソシアネートA 3.20部  
 (日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)  
 スズ触媒 (武田薬品工業社製：商品名TK-1L) 0.60部  
 シリコンレジンフィラー 1.0部  
 (東芝シリコン社製：トスパール120

粒径2 [ $\mu$ m] 真比重1.32)

## 【0044】実施例4

上記染料受容層形成用液1を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を※

※形成した後、その上に下記の染料受容層形成用液5を1 $\mu$ m厚さで再度塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って、受像シートIVを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液5&gt;

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体A 9.38部  
 (電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)  
 トルエン 21.4部  
 メチルエチルケトン 64.3部  
 脂肪族系ポリイソシアネートA 3.20部  
 (日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)  
 スズ触媒 (武田薬品工業社製：商品名TK-1L) 0.60部  
 シリコンフィラー 1.0部  
 (東芝シリコン社製：トスパール130 粒径3 $\mu$ m)

## 【0045】実施例5

下記処方 of 染料受容層形成用液6を、セルロース繊維紙上に塗布し、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、そ★

★の上に下記の染料受容層形成用液6を1 $\mu$ m厚さで塗布し、80℃にて乾燥して、これを60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートVを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液6&gt;

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体A 9.38部  
 (電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)  
 トルエン 21.4部  
 メチルエチルケトン 64.3部  
 脂肪族系ポリイソシアネートA 3.20部  
 (日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)  
 スズ触媒 (武田薬品工業社製：商品名TK-1L) 0.60部  
 蛍光増白剤 (MIT-YO：三井BASF染料) 0.05部

## 【0046】実施例6

上記染料受容層形成用液6を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を

形成した後、その上に下記の染料受容層形成用液7を1 $\mu$ m厚さで塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って、受像シートVIを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液7&gt;

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体A 9.38部

(電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)

トルエン	21.4部
メチルエチルケトン	64.3部
脂肪族系ポリイソシアネートA	3.20部
(日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)	
スズ触媒(武田薬品工業社製：商品名TK-1L)	0.60部
シリコンフィラー	1.0部
(東芝シリコン社製：トスパール130 粒径3 $\mu$ m)	
アルコール変性シリコン油	0.62部
(トーレシリコン社製：商品名SF-8427)	
無変性シリコン油(トーレシリコン社製：商品名SH200 動粘度1000cs)	0.62部

## 【0047】実施例7

上記染料受容層形成用液6を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を\*形成した後、その上に下記の受容層形成用液8を1 $\mu$ m厚さで塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートVIIを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液8&gt;

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体A	9.38部
(電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK)	
トルエン	21.4部
メチルエチルケトン	64.3部
脂肪族系ポリイソシアネートA	3.20部
(日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH)	
スズ触媒(武田薬品工業社製：商品名TK-1L)	0.60部
シリコンフィラー	1.0部
(東芝シリコン社製：トスパール130 粒径3 $\mu$ m)	
アルコール変性シリコン油	0.62部
(トーレシリコン社製：商品名SF-8427)	
無変性シリコン油(トーレシリコン社製：商品名SH200 動粘度1000cs)	0.62部
紫外線吸収剤	0.52部
(住友化学工業社製：スミソープ100 融点145℃)	

## 【0048】実施例8

下記処方アンダー層形成用液1を、セルロース繊維紙上に塗布し、100℃にて乾燥して、90 $\mu$ m厚さのアンダー層を形成した後、上記染料の受容層形成用液6を\*アンダー層上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、その上に染料受容層形成用液8を1 $\mu$ m厚さで塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートVIIIを作製した。

## &lt;アンダー層形成用液1&gt;

ポリビニルアルコール樹脂	25部
(クラレ社製：KポリマーKM-618)	
中空樹脂粒子(松本油脂社製：マツモトマイクロスフェア MFL-100SCAS)	20部
水	50部

## 【0049】実施例9

実施例8と同様にして、受像シートIXを作製した。ただし、この場合、アンダー層形成用液として下記のアンダー層形成用液2を用いた。

## &lt;アンダー層形成用液2&gt;

ポリビニルアルコール樹脂	25部
(クラレ社製：KポリマーKM-618)	
中空樹脂粒子(松本油脂社製：マツモトマイクロスフェア R-24H)	20部
蛍光増白剤(三井BASF染料社製：BX conc.)	
水	50部

## 【0050】実施例10

上記アンダー層形成用液2を、セルロース繊維紙上に塗布し、100℃にて乾燥して、90 $\mu$ m厚さでアンダー層を形成した後、染料受容層形成用液6をアンダー層上\*

\*に塗布し、80℃で乾燥して3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、その上に下記染料受容層形成用液9を1 $\mu$ m厚さで塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートXを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液9&gt;

シリコン樹脂（東レシリコン社製：商品名SR2411）	1. 5部
水酸基含有シリコングラフト樹脂A （大日精化社製：商品名SP712）	14. 8部
脂肪族系ポリイソシアネートB （武田薬品化学工業社製：TDH703）	2. 2部
紫外線吸収剤（住友化学工業社製：スミソープ100）	1. 0部
シリコン球状フィラー （東芝シリコン社製：トスパール130 粒径3 [ $\mu$ m]）	0. 2部
エポキシ変性シリコン油 （トーレシリコン社製：商品名SF8411）	0. 5部
I PA	16部
トルエン	16部

## 【0051】比較例1

下記処方 of 染料受容層形成用液10を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料※20

※受容層を形成した後、60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートAを作製した。

## &lt;染料受容層形成用液10&gt;

ポリエステル樹脂（東洋紡績社製：VYLON290）	9. 38部
トルエン	43. 0部
メチルエチルケトン	43. 0部

## 【0052】比較例2

比較例1と同様にして、受像シートBを作製した。ただ★

★し、染料受容層形成用液10に代えて、下記処方の染料受容層形成用液11を用いた。

## &lt;染料受容層形成用液11&gt;

ポリエステル樹脂 （東洋紡績社製：VYLON200 軟化温度：72℃）	9. 38部
トルエン	43. 0部
メチルエチルケトン	43. 0部
芳香族系ポリイソシアネート （日本ポリウレタン工業社製：コロネットL）	1. 0部

## 【0053】比較例3

比較例1の染料受容層形成用液10を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、その上に再度、染料受容層形成用液10を3 $\mu$ m厚さで塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートCを作製した。 ☆

## &lt;染料受容層形成用液12&gt;

ポリエステル樹脂（東洋紡績社製：VYLON290）	9. 38部
トルエン	43. 0部
メチルエチルケトン	43. 0部
シリコンレジジンフィラー （東芝シリコン社製：トスパール105 粒径0. 5 [ $\mu$ m]）	1. 0部

## 【0055】比較例5

下記処方のアンダー層形成用液3を、セルロース繊維紙上に塗布し、100℃にて乾燥して、90 $\mu$ m厚さのアンダー層を形成した後、上記染料受容層形成用液10を

## &lt;アンダー層形成用液3&gt;

## ☆【0054】比較例4

下記処方の染料受容層形成用液12を、セルロース繊維紙上に塗布し、80℃にて乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートDを作製した。

アンダー層上に塗布し、80℃で乾燥して、3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、その上に上記染料受容層形成用液12を3 $\mu$ m厚さで塗布し、これを60℃で24時間、加熱処理を行って受像シートEを作製した。

23

ポリビニルアルコール樹脂

(クラレ社製：KポリマーKM-618)

水

24

25部

50部

## 【0056】参考例1

＜転写媒体の作成＞1 $\mu$ m厚さのシリコン樹脂耐熱層を裏面に有する6 $\mu$ mの芳香族ポリアミドフィルムの表面にワイヤーバーを用い、接着層形成液を塗布し、120℃、90秒間乾燥し、これを60℃で24時間、エージング処理を行い、1 $\mu$ m厚さの接着層を形成した。次いで、3 $\mu$ m厚さの染料供給層、1 $\mu$ mの転写寄与層および\*

※び1 $\mu$ mの低染着性層を順次ワイヤーバー塗布し、100℃、90秒間、乾燥および60℃、24時間、エージング処理を行って積層せしめて、染料転写媒体を形成した。上記接着層形成液、染料供給層形成液、染料供給層形成液、転写寄与層形成液および低染着層形成液の処方は、次のとおりである。

(接着層形成液)

ポリビニルブチラル樹脂(商品名：BX-1、積水樹脂社製) 10部

ポリイソシアネート化合物 10部

(商品名：コロネートL、日本ポリウレタン社製)

トルエン 95部

メチルエチルケトン 95部

(染料供給層形成液)

ポリビニルブチラル樹脂(商品名：BX-1、積水樹脂社製) 10部

ポリイソシアネート化合物 5部

(商品名コロネートL：日本ポリウレタン社製)

昇華性染料(商品名：HSO-144、三井東圧染料化学社製) 30部

エタノール 130部

n-ブタノール 10部

(転写寄与層形成液)

ポリビニルブチラル樹脂(商品名：BX-1、積水樹脂社製) 10部

ポリイソシアネート化合物 5部

(商品名コロネートL：日本ポリウレタン社製)

昇華性染料(商品名：HSO-144、三井東圧染料化学社製) 12部

トルエン 95部

メチルエチルケトン 95部

(低染着層形成液)

スチレン-マレイン酸共重合体 10部

(商品名：スプラパールAP30、BASF社製)

(A液)

テトラヒドロフラン 20部

メチルエチルケトン 95部

上記(A液)は、ジメチルメトキシシラン15gとメチルトリメトキシシラン9gとを、トルエン12gとメチルエチルケトン12gとの混合溶剤中に溶解し、3%硫酸13mlを加えて3時間、加水分解を行った液である。

※

印加電力 442mW/dot

サーマルヘッド 6dot/mm 部分グレース

(受像シートの走行速度) / (転写媒体の走行速度) = 7~30

最高印加エネルギー 2.21mJ/dot

【0058】＜記録感度＞上記の記録方法に基いて得られた画像サンプルを、マクベス濃度計にて測定し、次の基準で評価した。

◎：極めて感度良好。

○：良好。

## ※【0057】参考例2

＜記録方法＞上記転写媒体の染料層に対して受像シートをその受容層が接するように重ねて、次の記録条件で記録評価試験を行った。

△：やや濃度不足。

×：極めて感度不良。

◎：画像濃度2.3以上。

○：画像濃度2.0以上2.3未満。

50 △：画像濃度1.7以上2.0未満。

×：画像濃度 1.7 未満。

【0059】＜耐融着性・耐スティッキング性評価法＞上記の記録方法にて階調パターンおよびベタパターンを印字して得られた画像サンプルを目視により、次の基準で評価した。

○：良好。

△：部分的にやや融着・スティッキングが見られる。

×：激しい融着・スティッキングが見られる、または印字不可。

【0060】＜耐光性試験法＞上記の記録方法に基いて得られた画像サンプル（ラミネートなし）をキセノンフェードメーターにより 24 時間照射を行い、画像濃度残存率を測定して、次野基準で評価した。照射前画像濃度と照射後画像濃度の値はマクベス濃度計にて測定した。画像濃度残存率（％）＝〔照射後画像濃度／照射前画像濃度〕×100（％）

◎：画像濃度残存率（％）が 80％以上。

○：画像濃度残存率（％）が 70％以上 80％未満。

△：画像濃度残存率（％）が 60％～70％未満。

\*

\*×：画像濃度残存率（％）が 60％未満。

【0061】＜保存性試験法＞等濃度ドットパターンを等速モードで印字した画像サンプルを 60℃で 100 時間放置し、ドットのにじみ具合を目視にて判定した。保存性の評価結果は、次の判定基準で分類した。

○：良好。

△：ややドットにじみあり。

×：著しくドットにじみが見られる。

【0062】以上に示した各評価試験結果を表 1 にまとめて示した。また、総合評価を次の基準で示した。

＜総合評価の基準＞

◎：◎の合計数が 2 個以上で、かつ×と△が一つもないこと。

○：◎の合計数が 2 個未満で、かつ×と△が一つもないこと。

△：◎、○、×以外の場合。

×：×合計数が 4 個以上。

【0063】

【表 1】

	耐融着性・耐 スティッキング性	感度	耐光性	保存性	総合評価
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	◎	○	○
実施例 8	○	◎	◎	○	◎
実施例 9	○	◎	◎	○	◎
実施例 10	○	◎	◎	○	◎
比較例 1	×	×	△	×	×
比較例 2	×	×	×	△	×
比較例 3	×	×	△	×	×
比較例 4	×	×	△	×	×
比較例 5	×	×	△	×	×

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、十分に濃度のある鮮明な画像を与え、しかも形成された画像が特に優れた耐融着性、耐久性、保存性、良好な諸堅牢性および耐光性を

示す昇華型熱転写受像シートが提供され、フルカラープリンターの設計、作製等の分野において多大の寄与をなすものである。

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年1月19日（2000. 1. 19）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】実施例1

下記処方の染料受容層形成用液1を、セルロース繊維紙上に塗布し、その上に下記の染料受容層形成用液2を3 $\mu$ m厚さで塗布し、80℃にて乾燥して3 $\mu$ m厚さの染料受容層を形成した後、これを60℃で24時間、加熱処理を行って、受像シートIを作製した。この場合、各染料受容層中の樹脂とポリイソシアネート化合物とは反応していることが確認された。

<染料受容層形成用液1>

塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合体A （電気化学工業社製：商品名デンカビニル#1000GSK）	9.38部
トルエン	21.4部
メチルエチルケトン	64.3部
脂肪族系ポリイソシアネートA （日本ポリウレタン工業社製：商品名コロネートEH）	3.20部
スズ触媒（武田薬品工業社製：商品名TK-1L）	0.60部

<染料受容層形成用液2>

シリコン樹脂（東レシリコン社製：商品名SR2411）	1.5部
水酸基含有シリコングラフト樹脂A （大日精化社製：商品名SP712）	14.8部
脂肪族系ポリイソシアネート （武田薬品化学工業社製：商品名TDH703）	2.2部
<u>イソプロピルアルコール</u>	16部
トルエン	16部

フロントページの続き

(72)発明者 久我 ゆたか  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 AA01 AA08 AA09 AA16 AA21  
AA27 AA51 CA03 CA04 CA12  
CA13 CA30 CA31 CA33 CA37  
CA41 CA43 CA45 CA46